GAP-SETTING DEVICE

PUB. NO.: 63-243804 [JP 63243804 A]
PUBLISHED: October 11, 1988 19881011)*
INVENTOR(s): ISHIBASHI YORIYUKI
HIRANO RYOICHI
SHIMOZONO HIROAKI
APPLICANT(s): TOSHIBA CORP [000307] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)
TOKYO OPTICAL CO LTD [330193] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 62-078701 [JP 8778701]
FILED: March 31, 1987 (19870331)
INTL CLASS: [4] G01B-011/14; G03F-007/207; H01L-021/30; H01L-021/68
JAPIO CLASS: 46.1 (INSTRUMENTATION -- Measurement); 29.1 (PRECISION INSTRUMENTS -- Photography & Cinematography); 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components)
JAPIO KEYWORD:R002 (LASERS); R129 (ELECTRONIC MATERIALS -- Super High Density Integrated Circuits, LSI & GS
JOURNAL: Section: P, Section No. 823, Vol. 13, No. 50, Pg. 61, February 06, 1989 (19890206)

ABSTRACT

PURPOSE: To suppress a ripple component at the zero-cross point of a detection signal and to improve the setting accuracy of a gap by providing 1st and 2nd bodies with 1st and 2nddiffraction* gratings and setting the longitudinal andlateral* pitches of the 2nddiffraction* gratings equal to each other.

CONSTITUTION: A mask 13 and awafer* 12 are provided with diffraction gratings 31a and 31b, and 32a and 32b, and laser light C from a laser light source 17 is diffracted through the operation of the double diffraction grating while transmitted through the gratings 31a and 31b, reflected by the gratings 32a and 32b, and then transmitted through the gratings 31a and 31b again. Those diffracted light beams are inputted to a signal processing circuit 20 through mirrors 19a and 19b and the gap between the mask 13 and wafer*12 is adjusted 21. At this time, the longitudinal andlateral* pitches of the diffraction* gratings 32a and 32b are set equal to each other. Consequently, the ripple component at the zero-cross point is suppressed and the proper gap is set.

1/5/15 (Item 11 from file: 347)
DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

01390227 **Image available**
DETECTING OPTICAL SYSTEM

PUB. NO.: 59-101827 [JP 59101827 A]
PUBLISHED: June 12, 1984 19840612)*

⑲日本国特許庁(JP)　⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)　昭63-248804

⑤1Int.Cl.⁴	識別記号	庁内整理番号
C 08 F 10/00	MFG	8319-4J
4/64	101	8319-4J

⑬公開　昭和63年(1988)10月17日

審査請求　未請求　発明の数 1　(全12頁)

⑤4発明の名称　オレフィン重合用触媒

⑳特　願　昭62-82425

㉒出　願　昭62(1987)4月3日

⑦2発明者　松浦　満幸　三重県四日市市東邦町1番地　三菱油化株式会社樹脂研究所内

⑦2発明者　藤田　孝　三重県四日市市東邦町1番地　三菱油化株式会社樹脂研究所内

⑦1出願人　三菱油化株式会社　東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑦4代理人　弁理士　佐藤　一雄　外2名

明　細　書

1．発明の名称

オレフィン重合用触媒

2．特許請求の範囲

下記成分（A）および成分（B）よりなるオレフィン重合用触媒。

成分（A）

成分(I)：チタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分として含有する固体成分、

成分(II)：一般式

$$R^1_mX_nSi(OR^2)_{4-m-n}$$

（ただし、R^1およびR^2は炭化水素残基であり、Xはハロゲンであり、mおよびnはそれぞれ$0 \leq m \leq 3$および$0 \leq n \leq 3$であって、しかも$0 \leq m+n \leq 3$である。）で表わされるケイ素化合物、

成分(III)：有機亜鉛化合物、

を接触させて得られる固体触媒成分。

成分（B）

有機アルミニウム化合物。

3．発明の詳細な説明

〔発明の背景〕

技術分野

本発明は、オレフィン重合用触媒に関するものである。更に詳しくは、本発明は、特定の触媒の使用によってオレフィン類、特に炭素数3以上のα・オレフィン、の重合に適用した場合、高立体規則性重合体を安定した重合条件で工業生産上有利に製造することを可能とするものである。

従来提案されているチタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分として含有する固体触媒成分と有機アルミニウムからなるオレフィン重合用触媒は、活性は極めて高いけれども、製品重合体の立体規則性が問題となる場合には重合時に電子供与性化合物を使用する必要があった。

しかしながら、この様な第三成分（外部ドナー）として電子供与性化合物を使用する触媒は、有機

アルミニウム化合物と電子供与性化合物が反応するために重合速度が低下することや、重合速度を高めるべく重合温度を上昇させると前記反応が促進されることから、重合温度を高めて重合量アップ（製造効率アップ）を図ることが制限されることなどから、製品重合体の分子量制御をはじめ製品重合体性能を制御することが困難となる問題がある。

従って、上記問題点を解消する、第三成分（外部ドナー）として電子供与性化合物を使用しないで高立体規則性重合体を高い触媒収率で製造できる触媒系の開発が望まれている。

先行技術

特開昭５８－１３８７１５号公報には外部ドナーを使用しない、４価チタン、マグネシウム、ハロゲン及び電子供与体を必須成分として含有するチタン複合体（１）と、Ｓｉ－Ｏ－Ｃ結合を有する有機ケイ素化合物（２）とを、有機アルミニウム化合物の共存下で反応させるか、または該チタン複合体を有機アルミニウム化合物で処理した後、該有機ケイ素化合物と反応させて得られた固体成分と、有機アルミニウムから形成される触媒系で重合する方法が開示されている。

しかしながら、この提案では上記問題点の解消は進んでいるが、得られる製品重合体の性能面での限界があり更に触媒の経時劣化、重合時のチタン成分と有機アルミニウム化合物の使用量の量比に制約があるなどまだ改良すべき点が多い。

〔発明の概要〕

発明の要旨

本発明は、上記の点に解決を与えることを目的とするものである。すなわち、本発明によるオレフィン重合用触媒は、下記成分（Ａ）および成分（Ｂ）よりなるものである。

成分（Ａ）

成分(I)：チタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分として含有する固体成分、

成分(II)：一般式

$$R^1_mX_nSi(OR^2)_{4-m-n}$$

（ただし、R^1およびR^2は炭化水素残基であり、Ｘはハロゲンであり、ｍおよびｎはそれぞれ$0 \leq m \leq 3$および$0 \leq n \leq 3$であって、しかも$0 \leq m+n \leq 3$である。）で表わされるケイ素化合物、

成分(III)：有機亜鉛化合物、

を接触させて得られる固体触媒成分。

成分（Ｂ）

有機アルミニウム化合物。

発明の効果

本発明のオレフィン重合用触媒は、重合時に電子供与性化合物（外部ドナー）を使用しないので重合速度の低下が無く、従って重合温度を高くしても問題を生じないなど、公知触媒の問題点を解消するものである。

これらの特色は、工業生産上きわめて有利なことであって、触媒の特色として重要な点である。このような触媒となった理由については、まだ充分に解析できていないが、本発明で使用する成分(II)のケイ素化合物と成分(III)の有機亜鉛化合物の相互作用によるものと考えられる。

〔発明の具体的説明〕

〔触　　媒〕

本発明の触媒は、特定の成分（Ａ）および成分（Ｂ）よりなるものである。ここで「よりなる」ということは、成分が挙示のもの（すなわち、ＡおよびＢ）のみであるということを意味するものではなく、合目的的な第三成分の共存を排除しない。

成分（Ａ）

本発明の触媒の成分（Ａ）は、前記の成分(I)ないし成分(III)を接触させて得られる固体触媒成分である。ここで、「接触させて得られる」ということは対象が挙示のもの（すなわち(I)～(III)）のみであるということを意味するものではなく、合目的的な第四成分の共存を排除しない。

成分(I)

成分(I)に用いられるチタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分として含有する固体成分は公知の固体成分である。例えば、特開昭５３－

４５６８８号、同５４－３８９４号、同５４－３１０９２号、同５４－３９４８３号、同５４－９４５９１号、同５４－１１８４８４号、同５４－１３１５８９号、同５５－７５４１１号、同５５－９０５１０号、同５５－９０５１１号、同５５－１２７４０５号、同５５－１４７５０７号、同５５－１５５００３号、同５６－１８６０９号、同５６－７０００５号、同５６－７２００１号、同５６－８６９０５号、同５６－９０８０７号、同５６－１５５２０６号、同５７－３８０３号、同５７－３４１０３号、同５７－９２００７号、同５７－１２１００３号、同５８－５３０９号、同５８－５３１０号、同５８－５３１１号、同５８－８７０６号、同５８－２７７３２号、同５８－３２６０４号、同５８－３２６０５号、同５８－６７７０３号、同５８－１１７２０６号、同５８－１２７７０８号、同５８－１８３７０８号、同５８－１８３７０９号、同５９－１４９９０５号、同５９－１４９９０６号各公報等に記載のものが使用される。

本発明において使用されるマグネシウム源となるマグネシウム化合物としては、マグネシウムハライド、ジアルコキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、マグネシウムオキシハライド、ジアルキルマグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムのカルボン酸塩等があげられる。

また、チタン源となるチタン化合物は、一般式 $Ti(OR^4)_{4-n}X_n$（ここでR^4は炭化水素残基であり、好ましくは炭素数１～１０程度のものであり、Xはハロゲンを示し、nは$0 \leq n \leq 4$の数を示す。）で表わされる化合物があげられる。

具体例としては、$TiCl_4$、$TiBr_4$、
$Ti(OC_2H_5)Cl_3$、
$Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$、
$Ti(OC_2H_5)_3Cl$、
$Ti(O-iC_3H_7)Cl_3$、
$Ti(O-nC_4H_9)Cl_3$、
$Ti(O-nC_4H_9)_2Cl_2$、
$Ti(OC_2H_5)Br_3$、
$Ti(OC_2H_5)(OC_4H_9)_2Cl$、
$Ti(O-nC_4H_9)_3Cl$、
$Ti(O-C_6H_5)Cl_3$、
$Ti(O-iC_4H_9)_2Cl_2$、
$Ti(OC_5H_{11})Cl_3$、
$Ti(OC_6H_{13})Cl_3$、
$Ti(OC_2H_5)_4$、
$Ti(O-nC_3H_7)_4$、
$Ti(O-nC_4H_9)_4$、
$Ti(O-iC_4H_9)_4$、
$Ti(O-nC_6H_{13})_4$、
$Ti(O-nC_8H_{17})_4$、
$Ti[OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9]_4$等がある。

また、TiX'_4（ここではX'はハロゲンを示す）に後述する電子供与体を反応させた分子化合物を用いることもできる。具体例としては、
$TiCl_4 \cdot CH_3COC_2H_5$、
$TiCl_4 \cdot CH_3CO_2C_2H_5$、
$TiCl_4 \cdot C_6H_5NO_2$、
$TiCl_4 \cdot CH_3COCl$、
$TiCl_4 \cdot C_6H_5COCl$、
$TiCl_4 \cdot C_6H_5CO_2C_2H_5$、
$TiCl_4 \cdot ClCOC_2H_5$、
$TiCl_4 \cdot C_4H_4O$等があげられる。

ハロゲン源としては、上述のマグネシウム及び／又はチタンのハロゲン化合物から供給されるのが普通であるが、アルミニウムのハロゲン化物やケイ素のハロゲン化物、リンのハロゲン化物といった公知のハロゲン化剤から供給することもできる。

触媒成分中に含まれるハロゲンはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素又はこれらの混合物であってよく、特に塩素が好ましい。

本発明に用いる固体成分は、上記必須成分の他に$SiCl_4$、CH_3SiCl_3、メチルハイドロジェンポリシロキサン等のケイ素化合物、

$Al(OiC_3H_8)_3$、$AlCl_3$、$AlBr_3$、$Al(OC_2H_5)_3$、$Al(OCH_3)_2Cl$等のアルミニウム化合物及び$B(OCH_3)_3$、$B(OC_2H_5)_3$、$B(OC_6H_5)_3$等のホウ素化合物等の他成分の使用も可能であり、これらがケイ素、アルミニウム及びホウ素等の成分として固体成分中に残存することは差支えない。

更に、この固体成分を製造する場合に、電子供与体を内部ドナーとして使用して製造することもできる。

この固体成分の製造に利用できる電子供与体（内部ドナー）としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸又は無機酸類のエステル類、エーテル類、酸アミド類、酸無水物類のような含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートの如き含窒素電子供与体などを例示することができる。

より具体的には、（イ）メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1ないし18のアルコール類、（ロ）フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、クミルフェノール、ノニルフェノール、ナフトールなどのアルキル基を有してよい炭素数6ないし25のフェノール類、（ハ）アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンなどの炭素数3ないし15のケトン類、（ニ）アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2ないし15のアルデヒド類、（ホ）ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、ステアリン酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、γ-ブチロラクトン、α-バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレンなどの炭素数2ないし20の有機酸エステル類、（ヘ）ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、フェニルトリエトキシシランなどのケイ酸エステルのような無機酸エステル類、（ト）アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリド、塩化フタロイル、イソ塩化フタロイルなどの炭素数2ないし15の酸ハライド類、（チ）メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2ないし20のエーテル類、（リ）酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドなどの酢アミド類、（ヌ）メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、ピペリジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピコリン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、（ル）アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類、などを挙げることができる。これら電子供与体は、2種以上用いることができる。これらの中で好ましいのは有機酸エステルおよび酸ハライドであり、特に好ましいのはフタル酸エステルおよびフタル酸ハライドである。

上記各成分の使用量は、本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には、次の範囲内が好ましい。

チタン化合物の使用量は、使用するマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で1×10^{-4}～1000の範囲内がよく、好ましくは0.01～

１０の範囲内である。ハロゲン源としてそのための化合物を使用する場合は、その使用量はチタン化合物および／または、マグネシウム化合物がハロゲンを含む、含まないにかかわらず、使用するマグネシウムの使用量に対してモル比で１×10^{-2}～１０００の範囲内がよく、好ましくは０．１～１００の範囲内である。ケイ素、アルミニウムおよびホウ素化合物の使用量は、上記のマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で１×10^{-3}～１００の範囲内がよく、好ましくは０．０１～１の範囲内である。

電子供与性化合物の使用量は、上記のマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で１×10^{-3}～１０の範囲内がよく、好ましくは０．０１～５の範囲内である。

成分(I) は、上述のチタン源、マグネシウム源およびハロゲン源、更には必要により電子供与体等の他成分を用いて、例えば以下の様な製造法により製造される。

（イ）　ハロゲン化マグネシウムと電子供与体とアルコキシドおよび電子供与体で溶解させて、ハロゲン化剤またはチタンハロゲン化合物で析出させた固体成分に、チタン化合物を接触させる方法。

（ホ）　グリニャール試薬等の有機マグネシウム化合物をハロゲン化剤、還元剤等と作用させた後、これに電子供与体とチタン化合物とを接触させる方法。

（ヘ）　アルコキシマグネシウム化合物にハロゲン化剤および／またはチタン化合物を電子供与体の存在もしくは不存在下に接触させる方法。

これらのうちでは、メチルハイドロジエンポリシロキサン、1，3，5，7テトラメチルシクロテトラシロキサン、1，3，5，7，9ペンタメチルシクロペンタシロキサンが特に好ましい。

成分(II)

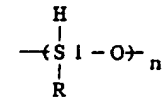
成分（A）を製造するために使用する成分(II)は、一般式$R^1_mX_nSi(OR^2)_{4-m-n}$（ただし、R^1およびR^2は炭化水素残基であり、Xはハロゲンであり、mおよびnはそれぞれ$0 \leq m \leq 3$および$0 \leq n \leq 3$であって、しかも$0 \leq m+n \leq 3$

チタン含有化合物とを接触させる方法。

（ロ）　アルミナまたはマグネシアをハロゲン化リン化合物で処理し、それにハロゲン化マグネシウム、電子供与体、チタンハロゲン含有化合物を接触させる方法。

（ハ）　ハロゲン化マグネシウムとチタンテトラアルコキシドおよび特定のポリマーケイ素化合物を接触させて得られる固体成分に、チタンハロゲン化合物およびまたはケイ素のハロゲン化合物を接触させる方法。

このポリマーケイ素化合物としては、下式で示されるものが適当である。



（ここで、Rは炭素数１～１０程度の炭化水素残基、nはこのポリマーケイ素化合物の粘度が１～１００センチストークス程度となるような重合度を示す）

（ニ）　マグネシウム化合物をチタニウムテトラ

である）で表わされるケイ素化合物である。R^1およびR^2は、それぞれ１～２０程度、好ましくは１～１０、の炭化水素残基であることが好ましい。Xは、塩素が少なくとも経済性からいって好ましい。

具体例としては、

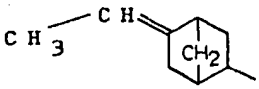
$(CH_3)Si(OCH_3)_3$、
$(CH_3)Si(OC_2H_5)_3$、
$(C_2H_5)_2Si(OCH_3)_2$、
$(n-C_6H_{11})Si(OCH_3)_3$、
$(C_2H_5)Si(OC_2H_5)_3$、
$(n-C_{10}H_{21})Si(OC_2H_5)_3$、
$(CH_2=CH)Si(OCH_3)_3$、
$Cl(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$、
$Si(OCH_3)_4$、$Si(OC_2H_5)_3Cl$、
$(C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$、
$(C_{17}H_{35})Si(OCH_3)_3$、
$Si(OC_2H_5)_4$、

$(C_6H_5)Si(OCH_3)_3$、
$Si(OCH_3)_2Cl_2$、
$(C_6H_5)_2Si(OCH_3)_2$、
$(C_6H_5)(CH_3)Si(OCH_3)_2$、
$(C_6H_5)Si(OC_2H_5)_3$、
$(C_6H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$、
$NC(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$、
$(C_6H_5)(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$、
$(n-C_3H_7)Si(OC_2H_5)_3$、
$(CH_3)Si(OC_3H_7)_3$、
$(C_6H_5)(CH_2)Si(OC_2H_5)_3$、

$Si(OC_2H_5)_3$、

$Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$、

$Si(CH_3)(OCH_3)_2$、


$Si(OCH_3)_3$、

$(CH_3)_3CSi(CH_3)(OCH_3)_2$、
$(CH_3)_3CSi(HC(CH_3)_2)(OCH_3)_2$、
$(CH_3)_3CSi(CH_3)(OC_2H_5)_2$、
$(C_2H_5)_3CSi(CH_3)(OCH_3)_2$、
$(CH_3)(C_2H_5)CHSi(CH_3)(OCH_3)_2$、
$((CH_3)_2CHCH_2)Si(OCH_3)_2$、
$C_2H_5C(CH_3)_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$、
$C_2H_5C(CH_3)_2Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$、
$(CH_3)_3CSi(OCH_3)_3$、
$(CH_3)_3CSi(OC_2H_5)_3$、
$(C_2H_5)_3C\cdot Si(OC_2H_5)_3$、
$(CH_3)(C_2H_5)CHSi(OCH_3)_3$
等があげられる。

これらの中で好ましいのは、R^1のα位の炭素が2級又は3級で炭素数3～20の分岐鎖状炭化水素残基、特にR^1のα位の炭素が3級であって炭素数4～10の分岐鎖状炭化水素残基、を有するケイ素化合物である。

成分(III)

成分（A）を製造するために使用する成分(III)は、有機亜鉛化合物である。

有機亜鉛化合物としては、一般式

$R^3_{2-a}Zn_nX_a$（ただし、R^3は炭化水素残基、Xはハロゲンまたはアルコキシド基、aは$0 \leq a < 2$の数を表わす）で表わされるものが適当である。R^3としては、炭素数1～10程度のものが好ましい。アルコキシド基のアルキル部分は、炭素数1～6程度のものが好ましい。ハロゲンは、塩素が少なくとも経済性からいって好ましい。

具体例としては、$(CH_3)_2Zn$、
$(C_2H_5)_2Zn$、$(i-C_4H_9)_2Zn$、
$(n-C_8H_{17})_2Zn$、$(C_2H_5)ZnCl$、
$(n-C_4H_9)ZnCl$、
$(CH_3)Zn(OC_2H_5)$、
$(C_2H_5)Zn(OCH_3)$、等があげられる。

成分（A）の製造

上述の成分(I)～成分(III)の接触条件は、本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には、次の条件が好ましい。接触温度は、－50～200℃程度、好ましくは0～100℃、である。接触方法としては、回転ボールミル、振動ミル、ジェットミル、媒体撹拌粉砕機などによる機械的な方法、不活性希釈剤の存在下に、撹拌により接触させる方法などがあげられる。このとき使用する不活性希釈剤としては、脂肪族または芳香族の炭化水素およびハロ炭化水素、ポリシロキサン（たとえば、前記したポリマーケイ素化合物）等があげられる。

成分(I)～成分(III)の量比は本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には、次の範囲内が好ましい。成分(I)と成分(II)の量比は、成分(I)を構成するチタン成分に対する成分(II)のケイ素の原子比（ケイ素／チタン）で0.01～1000の範囲内がよく、好ましくは0.1～100の範囲内である。成分(III)

の使用量は、成分(I) を構成するチタン成分に対する成分(III) の亜鉛の原子比（亜鉛／チタン）で0．01～100の範囲内がよく、好ましくは0．1～30の範囲内である。

成分（B）

成分（B）は、有機アルミニウム化合物である。

具体例としては、$R^5_{3-n}AlX_n$ または、$R^6_{3-m}Al(OR^7)_m$（ここでR^5及びR^6は同一または異なってもよい炭素数1～20程度の炭化水素残基または水素原子、R^7は炭化水素残基、Xはハロゲン、nおよびmはそれぞれ$0 \leq n < 3$、$0 < m < 3$の数である。）で表わされるものがある。具体的には、（イ）トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、などのトリアルキルアルミニウム、（ロ）ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソプチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、などのアルキルアルミニウムハライド、（ハ）ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソプチルアルミニウムハイドライド、（ニ）ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのアルミニウムアルコキシドなどがあげられる。

これら（イ）～（ハ）の有機アルミニウム化合物に他の有機金属化合物、たとえば$R^8_{3-a}Al(OR^9)_a$（ここで、$1 \leq a \leq 3$、R^8およびR^9は同一または異なってもよい炭素数1～20程度の炭化水素残基である。）で表わされるアルキルアルミニウムアルコキシドを併用することもできる。たとえば、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドの併用、ジエチルアルミニウムモノクロライドとジエチルアルミニウムエトキシドとの併用、エチルアルミニウムジクロライドとエチルアルミニウムジエトキシドとの併用、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドとジエチルアルミニウムクロライドとの併用があげられる。

成分（B）の使用量は、重量比で成分（B）／成分（A）が0．1～1000、好ましくは1～100の範囲である。

〔触媒の使用／重合〕

本発明の触媒は、通常のスラリー重合に適用されるのはもちろんであるが、実質的に溶媒を用いない液相無溶媒重合、溶液重合、または気相重合法にも適用される。また連続重合、回分式重合または予備重合を行なう方式にも適用される。スラリー重合の場合の重合溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、ペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪族または芳香族炭化水素の単独あるいは混合物が用いられる。重合温度は室温から200℃程度、好ましくは50～150℃であり、そのときの分子量調節剤として補助的に水素を用いることができる。

本発明の触媒系で重合するオレフィン類は、一般式$R-CH=CH_2$（ここでRは水素原子、または炭素数1～10の炭化水素残基であり、分技基を有してもよい。）で表わされるものである。具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン・1、ペンテン・1、ヘキセン・1、4・メチルペンテン・1などのオレフィン類がある。好ましくはエチレンおよびプロピレンである。これらの重合の場合に、エチレンに対して50重量パーセントまで、好ましくは20重量パーセントまで、の上記オレフィンとの共重合を行なうことができ、プロピレンに対して30重量パーセントまでの上記オレフィン、特にエチレン、との共重合を行なうことができる。その他の共重合性モノマー（たとえば酢酸ビニル、ジオレフィン等）との共重合を行なうこともできる。

〔実　験　例〕

実施例1

〔成分（A）の製造〕

充分に乾燥し、窒素置換した0．4リットルのボールミルに12mmφのステンレス鋼製ボールを40個充てんし、これに$MgCl_2$を20g、フタル酸ジヘプチルを15．5ミリリットル導入して回転ボールミルで48時間粉砕した。粉砕終了

後、ドライボックス内で混合粉砕組成物をミルより取り出した。続いて、充分に窒素置換したフラスコに、粉砕組成物を8．8グラム導入し、さらにn－ヘプタン25ミリリットルと$TiCl_4$ 25ミリリットルを導入して100℃で3時間反応させた。反応終了後、n－ヘプタンで充分に洗浄した。得られた固体成分〔成分(I)〕の一部分をとり出して組成分析したところ、Ti含量は、3．01重量パーセントであった。

次に、充分に窒素置換したフラスコに充分に精製したn－ヘプタンを50ミリリットル導入し、これに上記で得た成分(I)を5グラム、次いで成分(II)として

$(CH_3)_3CSi(CH_3)(OCH_3)_2$を1．2ミリリットルおよび成分(III)として

$Zn(C_2H_5)_2$を0．4グラム導入して、30℃で2時間接触させた。接触終了後、n－ヘプタンで充分に洗浄し、成分（A）とした。

〔プロピレンの重合〕

撹拌および温度制御装置を有する内容積1．5リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、充分に脱水および脱酸素したn－ヘプタンを500ミリリットル、成分（B）としてトリエチルアルミニウム125ミリグラム、および上記で合成した触媒成分（A）を15ミリグラム導入した。次いで、H_2を60ミリリットル導入し、昇温昇圧して、重合圧力＝5kg／cm G、重合温度＝75℃、重合時間＝2時間の条件で重合を行なった。重合終了後、得られたポリマースラリーを沪過により分離し、ポリマーを乾燥した。

その結果、88．7グラムのポリマーが得られた。一方、沪過液から0．58グラムのポリマーが得られた。沸騰ヘプタン抽出試験より、全製品I．I（以下T－I．Iと略す）は、97．2重量パーセントであった。MFR＝3．9g／10分、ポリマー嵩比重＝0．41g／ccであった。

実施例2

〔成分（A）の製造〕

充分に窒素置換したフラスコに脱水および脱酸素したn－ヘプタン200ミリリットルを導入し、次いで$MgCl_2$を0．1モル、

$Ti(O-nC_4H_9)_4$を0．2モル導入し、95℃で2時間反応させた。反応終了後、40℃に温度を下げ、次いでメチルヒドロポリシロキサン（20センチストークスのもの）を12ミリリットル導入し、3時間反応させた。生成した固体成分をn－ヘプタンで洗浄した。ついで充分に窒素置換したフラスコに前記と同様に精製したn－ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分をMg原子換算で0．03モル導入した。ついで、n－ヘプタン25ミリリットルに$SiCl_4$ 0．05モルを混合して30℃、30分間でフラスコへ導入し、70℃で3時間反応させた。反応終了後、n－ヘプタンで洗浄した。次いでn－ヘプタン25ミリリットルにフタル酸クロライド0．003モルを混合して、70℃、30分間でフラスコへ導入し、95℃で1時間反応させた。反応終了後、n－ヘプタンで洗浄した。次いで$TiCl_4$ 5ミリリットルを導入して、100℃で6時間反応させた。反応終了後、n－ヘプタンで充分に洗浄した。チタン含量は、2．45重量パーセントであった。固体成分（A）を製造するための成分(I)とした。

この成分(I)を用い、成分(II)の$(CH_3)_3CSi(CH_3)(OCH_3)_2$の使用量を1．6ミリリットルに変更した以外は実施例1と同様の条件で接触を行なった。接触終了後、n－ヘプタンで充分に洗浄し、成分（A）とした。

〔プロピレンの重合〕

成分（B）のトリエチルアルミニウムの使用量を150ミリグラムとした以外は実施例1のプロピレンの重合と同様の条件でプロピレンの重合を行なった。

その結果、172グラムのポリマーが得られ、MFR＝2．8g／10分、T－I．I＝98．5重量パーセント、ポリマー嵩比重＝0．48g／ccであった。

実施例3～6

実施例2の固体成分（A）の製造において、成

分(II)のケイ素化合物として
$(CH_3)_3CSi(CH_3)(OCH_3)_2$のかわりに表－1に示す化合物を使用した以外は実施例2と同様に触媒の製造を行ない、プロピレンの重合も実施例2と同様に行なった。その結果を表－1に示す。

実施例7～9

実施例3のプロピレンの重合において、成分（B）の有機アルミニウムのかわりに表－2に示す有機アルミニウム化合物を使用した以外は実施例3と同様に重合を行なった。その結果を表－2に示す。

実施例10

〔成分（A）の製造〕

充分に窒素置換したフラスコに脱水および脱酸素したn－ヘプタン100ミリリットルを導入し、次いで$MgCl_2$を0．1モル、
$Ti(O\text{-}nC_4H_9)_4$を0．2モル導入し、95℃で2時間反応させた。反応終了後、35℃に温度を下げ、1，3，5，7－テトラメチルシクロテトラシロキサンを15ミリリットル導入して、5時間反応させた。生成した固体成分をn－ヘプタンで洗浄した。ついで、充分に窒素置換したフラスコにn－ヘプタン50ミリリットルを導入し、上記で合成した固体成分をMg原子換算で0．03モル導入した。ついで$SiCl_4$ 0．06モルを20℃、30分間で導入して、50℃で3時間反応させた。反応終了後、n－ヘプタンで洗浄して、成分（A）を製造するための固体成分(I)とした。固体成分中のチタン含量は、4．52重量パーセントであった。

次に、充分に窒素置換したフラスコに充分に精製したn－ヘプタンを50ミリリットル導入し、これに上記で得た成分(I)を5グラム、次いで成分(III)として$Zn(iC_4H_9)_4$を1．5グラム導入して、30℃で1時間接触させ、接触終了後、n－ヘプタンで充分に洗浄した。次いで、成分(II)として
$(CH_3)CSi(CH_3)(OCH_3)_2$を4．7ミリリットル導入して、40℃で1時間接触させた。接触終了後、n－ヘプタンで充分に洗浄して、成分（A）とした。

〔プロピレンの重合〕

実施例2の重合条件において、成分（B）のトリエチルアルミニウムの使用量を63ミリグラムにし、重合温度を70℃にした以外は実施例2と同様にプロピレンの重合を行なった。109グラムのポリマーが得られ、MFR＝8．6g／10分、T－I．I＝96．2重量パーセント、ポリマー嵩比重＝0．46g／ccであった。

実施例11

実施例2の成分（A）の製造において、フタル酸クロライドのかわりに安息香酸エチルを使用した以外は実施例2と同様の条件で成分（A）の製造を行なった。プロピレンの重合も実施例2と同様に行なった。その結果、77．8グラムのポリマーが得られ、MFR＝6．3g／10分、T－I．I＝93．3重量パーセント、ポリマー嵩比重＝0．41g／ccであった。

実施例12

実施例1の成分（A）の製造において、成分(II)として
$(CH_3)_3CSi(CH_3)(OCH_3)_2$を1．8ミリリットル、成分(III)として
$Zn(C_2H_5)Cl$を0．47グラム導入して50℃で1時間接触させた以外は全く同様に製造を行ない、プロピレンの重合も全く同様に行なった。80．4グラムのポリマーが得られ、T－I．I＝96．6重量パーセント、MFR＝4．3g／10分、ポリマー嵩比重＝0．42g／ccであった。

実施例13～16

実施例2の成分（A）の製造において、成分(II)のケイ素化合物として表－3に示す化合物を使用した以外は実施例2と同様に触媒の製造を行ない、プロピレンの重合も実施例2と同様に行なった。その結果を表－3に示す。

比較例1～2

実施例1～2の成分（A）の製造において、成

分(III) としてZn（C_2H_5）$_2$を使用しなかった以外は、全く同様に成分（A）の製造を行ない、プロピレンの重合も全く同様に行なった。その結果を表－4に示す。

比較例3

実施例2の成分（A）の製造において、成分(II)および成分(III) を使用しないで成分（A）の製造を行ない、プロピレンの重合も全く同様に行なった。１１８グラムのポリマーが得られ、ＭＦＲ＝３０．６ｇ／１０分、ポリマー嵩比重＝０．３２ｇ／cc、Ｔ－Ｉ．Ｉ＝６８．９重量パーセントであった。

表 － 1

実施例	ケイ素化合物 (成分(II))	ポリマー収量 (g)	ＭＦＲ (g/10分)	ポリマー嵩密度 (g/cc)	Ｔ－Ｉ．Ｉ (重量%)
3	$(CH_3)_3CSi(OCH_3)_3$	136	3．8	0．46	97．5
4	$(CH_3)_3CSi(OC_2H_5)_3$	141	4．1	0．46	97．8
5	$(CH_3)_3CSi(CH_3)_2OCH_3$	152	5．3	0．45	96．9
6	Ph-$C(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_3$ *	127	4．7	0．46	97．1

＊Ph＝フェニル

表 － 2

実施例	有機アルミニウム (成分（B）)	ポリマー収量 (g)	ＭＦＲ (g/10分)	ポリマー嵩密度 (g/cc)	Ｔ－Ｉ．Ｉ (重量%)
7	トリイソブチルアルミニウム 217mg	124	3．9	0．45	97．4
8	トリヘキシルアルミニウム 322mg	119	4．3	0．46	97．0
9	トリエチルアルミニウム 75mg ジエチルアルミニウムクロライド25mg	146	3．5	0．45	97．3

表 － 3

実施例	ケイ素化合物 (成分II)	ポリマー収量 (g)	ＭＦＲ (g/10分)	ポリマー嵩密度 (g/cc)	Ｔ－Ｉ．Ｉ (重量%)
13	$(C_6H_5)_2Si(OCH_3)_2$	116	12．7	0．39	91．3
14	$(CH_3)Si(OC_2H_5)_3$	87	16．8	0．37	81．6
15	$(C_6H_5)Si(OC_2H_5)_3$	99	32．7	0．40	89．9
16	$(C_6H_{11})Si(OCH_3)_3$	113	25．3	0．39	88．7

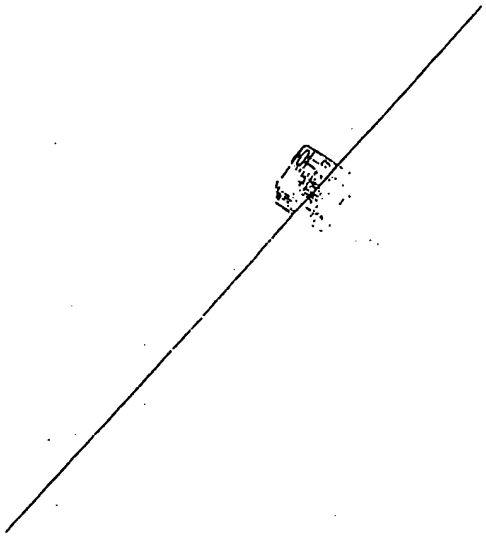
表 － 4

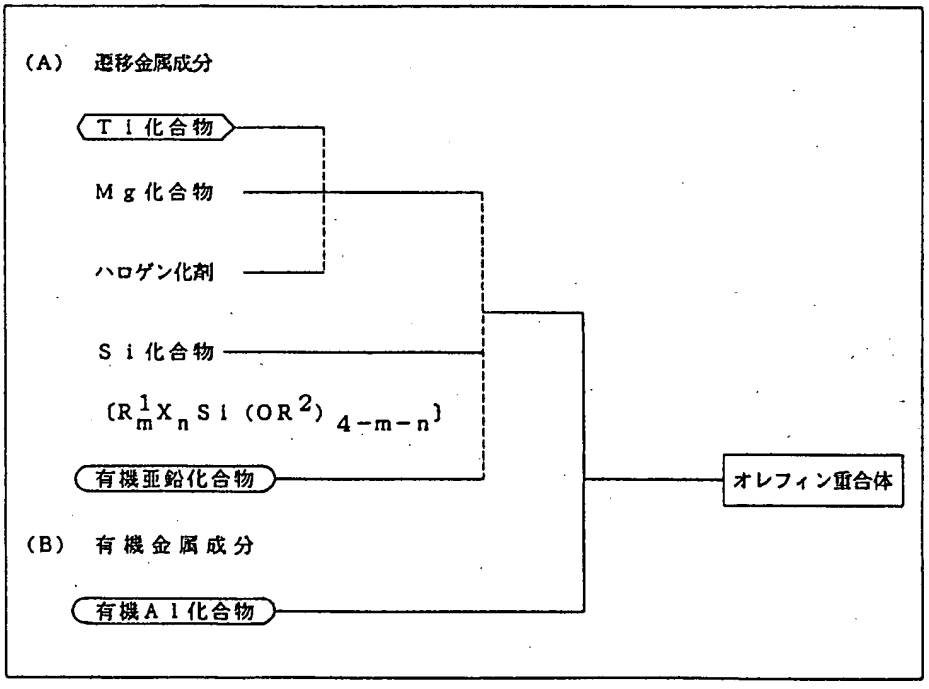
比較例	ポリマー収量（g）	M F R (g/10分)	ポリマー嵩密度 (g/cc)	T－I．I (重量%)
1	76．6	11．6	0．39	94．8
2	131	7．0	0．45	96．9

4．図面の簡単な説明

第1図は、チーグラー触媒に関する本発明の技術内容の理解を助けるためのものである。

出願人代理人　佐　藤　一　雄





第　1　図

手続補正書

昭和６２年１２月７日

特許庁長官　小川邦夫　殿

1　事件の表示

昭和６２年　特許願　第８２４２５号

2　発明の名称

オレフィン重合用触媒

3　補正をする者

事件との関係　特許出願人

（６０５）三菱油化株式会社

4　代理人

東京都千代田区丸の内三丁目２番３号
電話東京（211）2321大代表

6428　弁理士　佐藤一雄

5　補正命令の日付

~~昭和　年　日~~

~~（発送日　昭和　年　月　日）~~

~~6　補正により　する発明の数~~

7　補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

8　補正の内容

明細書を下記の通り補正する。

(1)　第１６頁下から第２行と最下行との間に下記の文を加入する。

「具体的には、メチルハイドロジェンポリシロキサン、エチルハイドロジェンポリシロキサン、フェニルハイドロジェンポリシロキサン、シクロヘキシルハイドロジェンポリシロキサン、１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン、１，３，５，７，９－ペンタメチルシクロペンタシロキサンなどを例示できる。」

(2)　第１７頁１１～１４行

「これらのうちでは、～好ましい。」を削除。